

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Noriyuki TAMURA et al.

Serial No.: Not yet assigned

Art Unit: Not yet assigned

Filed: March 24, 2004

Examiner: Not yet assigned

For: METHOD OF CHARGING AND DISCHARGING LITHIUM SECONDARY BATTERY
AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

Customer No.: 20374

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

March 24, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-082622, filed March 25, 2003

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. SNY-053
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093
KTK/jbf

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 5 日
Date of Application:

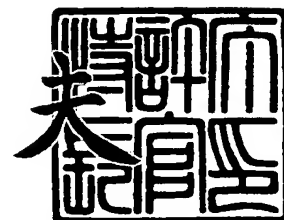
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 2 6 2 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 2 6 2 2]

出 願 人 三 洋 電 機 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 8 3 4 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 LCA1030014

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/44
H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 田村 宜之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 神野 丸男

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 藤谷 伸

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095382

【弁理士】

【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100086597

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026402

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池の使用方法及びリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムと合金化しない金属からなる集電体の上にシリコンを含む活物質層を設けた電極を負極として用いたリチウム二次電池の使用方法であって、

前記負極の充電状態における $CuK\alpha$ 線の X 線回折パターンにおいて、リチウムとシリコンの化合物のピークが認められない範囲の充電深度で充放電することを特徴とするリチウム二次電池の使用方法。

【請求項 2】 リチウムと合金化しない金属からなる集電体の上に非晶質シリコン薄膜を堆積して設けた電極を負極として用いたリチウム二次電池の使用方法であって、

前記負極の充電状態における $CuK\alpha$ 線の X 線回折パターンにおいて、前記集電体に帰属されるピーク以外のピークが認められない範囲の充電深度で充放電することを特徴とするリチウム二次電池の使用方法。

【請求項 3】 前記ピークが、リチウムとシリコンの金属間化合物のピークであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池の使用方法。

【請求項 4】 前記金属間化合物が $Li_{13}Si_4$ であることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム二次電池の使用方法。

【請求項 5】 前記ピークが、 $18 \sim 28$ 度の範囲内で認められるものであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の使用方法。

【請求項 6】 前記ピークが、 $18 \sim 28$ 度の範囲内でハローパターンとして認められるものであることを特徴とする請求項 5 に記載のリチウム二次電池の使用方法。

【請求項 7】 前記ピークが、 $18 \sim 28$ 度の範囲内で認められる 3 つのピークであることを特徴とする請求項 5 に記載のリチウム二次電池の使用方法。

【請求項 8】 前記活物質層が、シリコン粒子とバインダーから形成された

層であることを特徴とする請求項 1 及び 3～6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の使用方法。

【請求項 9】 前記活物質層が、シリコンを薄膜状に堆積して形成された層であることを特徴とする請求項 1 及び 3～6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の使用方法。

【請求項 10】 前記集電体が銅からなることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の使用方法。

【請求項 11】 前記シリコン薄膜が、その厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、該柱状部分の底部が前記集電体と密着していることを特徴とする請求項 2、9 または 10 に記載のリチウム二次電池の使用方法。

【請求項 12】 リチウムと合金化しない金属からなる集電体の上にシリコンを含む活物質層を設けた電極を負極として用いたリチウム二次電池であって、前記負極の充電状態における Cu K α 線の X 線回折パターンにおいて、リチウムとシリコンの化合物のピークが認められないことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 13】 リチウムと合金化しない金属からなる集電体の上に非晶質シリコン薄膜を堆積して設けた電極を負極として用いたリチウム二次電池であって、

前記負極の充電状態における Cu K α 線の X 線回折パターンにおいて、前記集電体に帰属されるピーク以外のピークが認められないことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコンを含む活物質層を集電体上に設けた電極を負極として用いたリチウム二次電池の使用方法及びリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

シリコンは、リチウムを合金化することにより吸蔵することができる材料であ

り、その理論容量が大きいことから高エネルギー密度化が図れるリチウム二次電池の電極材料として注目されている。しかしながら、シリコンを活物質として用いた電極は、サイクル特性において黒鉛などの炭素材料に比べて劣るという問題があった。この原因の1つとして、充放電における活物質の膨張収縮が大きいため、その際に生じる応力により活物質が微粉化したり、あるいは活物質が集電体から脱離するなどにより、集電性が低下することが考えられる。

【0003】

本出願人は、非晶質シリコン薄膜などを銅箔などの集電体上に堆積して形成した電極が、充放電によって薄膜の厚み方向に切れ目が形成され、この切れ目によって薄膜が柱状に分離することにより、良好なサイクル特性を示すことを見出した(特許文献1など)。

【0004】

【特許文献1】

国際公開第01/31720号パンフレット

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記電極の良好なサイクル特性をさらに高めることができる充放電条件の詳細に関しては、未だ提案されていない。

【0006】

本発明の目的は、シリコンを含む活物質層を集電体上に設けた電極を負極として用いたリチウム二次電池の使用方法において、サイクル特性を高めることができる使用方法及びリチウム二次電池を提供することになる。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、リチウムと合金化しない金属からなる集電体の上に、シリコンを含む活物質層を設けた電極を負極として用いたリチウム二次電池の使用方法であり、負極の充電状態におけるCuK α 線のX線回折パターンにおいて、リチウムとシリコンの化合物のピークが認められない範囲の充電深度で充放電することを特徴としている。

【0008】

本発明に従い、X線回折パターンにおいてリチウムとシリコンの化合物のピークが認められない範囲の充電深度で充放電することにより、サイクル特性をさらに向上させることができる。

【0009】

本発明のさらに限定された局面は、リチウムを合金化しない金属からなる集電体の上に、非晶質シリコン薄膜を堆積して設けた電極を負極として用いたリチウム二次電池の使用方法であり、負極の充電状態におけるCuK α 線のX線回折パターンにおいて、集電体に帰属されるピーク以外のピークが認められない範囲の充電深度で充放電することを特徴としている。

【0010】

上記局面に従い、X線回折パターンにおいて集電体に帰属されるピーク以外のピークが認められない範囲の充電深度で充放電することにより、サイクル特性をさらに向上させることができる。

【0011】

シリコンを含む活物質層を用いた電極を負極として用い、充電深度を深めて充電していくと、多量のリチウムが負極活物質中に吸蔵されることとなり、リチウムとシリコンの化合物が生成するようになる。X線回折においてピークを示すような、結晶性の化合物が生成すると、サイクル特性が悪くなることがわかった。本発明は、このような知見に基づくものである。

【0012】

X線回折パターンにおいてピークを示すリチウムとシリコンの化合物としては、リチウムとシリコンの金属間化合物が挙げられる。結晶性を示さない固溶体の状態でシリコン中にリチウムが吸蔵されている間は、サイクル特性を高めることができるが、結晶性を示す金属間化合物が生成すると、リチウムの吸蔵と放出における可逆性が失われ、サイクル特性が劣化するものと思われる。

【0013】

上記金属間化合物としては、例えば、Li₁₃Si₄が挙げられる。この金属間化合物は、CuK α 線のX線回折パターンにおいて、18～28度の範囲内に3

つのピークを有している。この金属間化合物が形成される途中の段階では、18～28度の範囲内でハローパターンとしてピークが認められる。後述するように、ハローパターンとしてピークが認められる段階から、サイクル特性が悪くなることがわかっている。

【0014】

本発明において、シリコンを含む活物質層は、例えば、シリコンを薄膜状に堆積して形成された層である。薄膜の形成方法としては、CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法、及び溶射法などが挙げられる。また、本発明においてシリコンを含む活物質層は、シリコン粒子とバインダーを含むスラリーを集電体上に塗布することにより形成された層であってもよい。すなわち、活物質層は、シリコン粒子とバインダーから形成された層であってもよい。シリコンを含む合金としては、例えば、Si-Cu、Si-Coなどが挙げられる。

【0015】

本発明において、集電体は、リチウムと合金化しない金属から形成される。このような金属としては、銅、ニッケル、鉄、チタン、コバルト、モリブデン、タングステン、タンタル等の金属及びこれらの合金などが挙げられ、特に好ましくは、銅、銅合金が用いられる。また活物質層を設ける面に凹凸が形成されている集電体が好ましく用いられる。このような観点からは、電解銅箔及び電解銅合金箔などが好ましく用いられる。

【0016】

本発明において、活物質層がシリコン薄膜である場合には、その厚み方向に形成された切れ目によって柱状にシリコン薄膜が分離されており、該柱状部分の底部が集電体と密着していることが好ましい。このような柱状構造を有することにより、柱状部分の周囲に形成された隙間によって、充放電反応の際の薄膜の体積の膨張・収縮を吸収することができ、体積膨張によって生じる応力を緩和させることができる。このため、活物質の微粉化や集電体からの脱離を防止することができ、サイクル特性を高めることができる。

【0017】

集電体の表面には、上述のように凹凸が形成されていることが好ましい。薄膜

が形成されている面に凹凸を設けることにより、初回以降の充放電によって活物質薄膜が柱状に分離され、上記の柱状構造が形成される。集電体表面の表面粗さ R_a は、 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、さらに好ましくは、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度である。表面粗さ R_a は、日本工業規格 (JIS B 0601-1994) に定められている。例えば、表面粗さ計により表面粗さを測定することができる。

【0018】

本発明のリチウム二次電池は、リチウムと合金化しない金属からなる集電体の上にシリコンを含む活物質層を設けた電極を負極として用いたリチウム二次電池であり、負極の充電状態における $\text{Cu K}\alpha$ 線の X 線回折パターンにおいて、リチウムとシリコンの化合物のピークが認められないことを特徴としている。

【0019】

本発明のさらに限定された局面のリチウム二次電池は、リチウムと合金化しない金属からなる集電体の上に非晶質シリコン薄膜を堆積して設けた電極を負極として用いたリチウム二次電池であり、負極の充電状態における $\text{Cu K}\alpha$ 線の X 線回折パターンにおいて、集電体に帰属されるピーク以外のピークが認められないことを特徴としている。

【0020】

本発明に従えば、サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができる。

本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、リチウム二次電池の正極活物質として用いることができるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、従来より正極活物質として用いられている LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入、脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0021】

本発明のリチウム二次電池に用いる非水電解質の溶媒は、特に限定されるもの

ではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、上記環状カーボネートと 1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、非水電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質が例示される。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0023】

〔電極の作製〕

圧延銅箔（厚み $18\mu\text{m}$ ）の表面に電解法で銅を析出することにより、表面に凹凸を形成した銅箔（厚み $26\mu\text{m}$ 、表面粗さ $R_a = 0.6\mu\text{m}$ ）を集電体として用いた。この集電体の上に、厚み $5\mu\text{m}$ の非晶質シリコン薄膜を堆積し、電極を作製した。スパッタリングの条件は、直流パルス周波数： 100kHz 、直流パルス幅： 1856ns 、直流パルス電力： 2000W 、アルゴン流量： 60sccm 、ガス圧力： $2 \sim 2.5 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 、形成時間： 146 分とした。なお、ここでは、スパッタリング用電力として直流パルスを供給しているが、直流や高周波でも同様の条件でスパッタリングすることが可能である。

【0024】

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に、 LiPF_6 を 1 モル / リットルとなるように溶解させて、電解液を作製した。

【0025】

〔ビーカーセルの作製〕

上記電極を $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ の大きさに切り取ったものを作用極として用い、図 2 に示すようなビーカーセルを作製した。図 2 に示すように、ビーカーセルは、容器 1 内に入れられた電解液 2 中に、対極 3、作用極 4、及び参照極 5 を浸漬することにより構成されている。電解液 2 としては、上記電解液を用い、対極 3 及び参照極 5 としてはリチウム金属を用いた。

【0026】

〔サイクル試験〕

上記のようにして作製したビーカーセルを、 25°C にて、 2 mA 及び 1 mA の 2 段階の電流で 0.20 V (vs. Li/Li^+) まで定電流充電を行い、その後 0.4 mA の電流で表 1 に示す所定の電位まで定電流充電を行った。表 1 には、充電終止電位と充電深度を示している。ここで、充電深度は、上記電流条件に基づいて、 0.00 V (vs. Li/Li^+) まで充電を完了したときの容量を 100% として計算した。放電は、 2 mA 、 1 mA 、及び 0.4 mA の 3 段階の電流密度で、 2 V (vs. Li/Li^+) まで定電流放電を行った。この充電と放電を 1 サイクルとして、18 サイクル充放電を行った。18 サイクル目の容量維持率 ($= 18\text{ サイクル目の放電容量} / 1\text{ サイクル目の放電容量}$) を表 1 に示す。なお、ここでは作用極の還元を充電とし、作用極の酸化を放電としている。

【0027】

【表 1】

試料	充電終止電位 (V vs. Li/Li ⁺)	18 サイクル 容量維持率
① 成膜直後	-	-
② 50%SOC(実施例)	0.16	100%
③ 70%SOC(実施例)	0.09	100%
④ 90%SOC(実施例)	0.04	94%
⑤ 100%SOC(比較例)	0.00	86%

【0028】

また、表 1 に示す試料①～⑤の各電極の X 線回折測定 (Cu K α) を行い、各電極の X 線回折チャートを図 1 に示す。試料②～⑤の電極については、1 サイクル目の充電状態の電極について X 線回折測定を行っている。

【0029】

図 1 において、○のピークは集電体である銅に帰属されるピークであり、●はリチウムとシリコンの金属間化合物である Li₁₃Si₄ に類似したパターンのピークである。従って、●のピークは、Li-Si の金属間化合物に帰属するピークであると考えられる。●のピークの内、18～28 度におけるピークは、他のピークと比べて大きい。また、試料④においても、18～28 度の領域でハローパターンが見られている。

【0030】

表 1 及び図 1 より、X 線回折パターンにおいて、18～28 度の範囲内に明確な結晶ピークが認められない充電深度で充放電した試料②～④は、これらのピークが認められるまで充電深度を深くして充放電した試料⑤よりもサイクル特性に優れていることがわかる。また、18～28 度の範囲内でハローパターンが認められるまで充電深度を深くして充放電した試料④よりも、試料②及び③の方が、サイクル特性に優れていることがわかる。これらのことから、充電状態における Cu K α 線の X 線回折パターンにおいて、リチウムとシリコンの化合物のピークが認められない範囲の充電深度で充放電することにより、活物質の構造の変化の度合いが小さくなり、サイクル特性が向上すると考えられる。充放電において、リチウムとシリコンの化合物が生成することにより、充放電の可逆性が一部にお

いて失われ、充放電時に活物質にかかる応力が大きくなり、活物質の微粉化や集電体からの脱離が生じるものと思われる。

【0031】

上記の実施例では、ビーカーセルを用いた単極試験により評価しているが、上記電極を負極として用い、正極材料として遷移金属酸化物等を用いたりチウム二次電池においても、上記と同様の充放電特性が得られると考えられる。従って、本発明に従いリチウム二次電池を使用することにより、サイクル特性を高めることができる。

【0032】

【発明の効果】

本発明によれば、シリコンを含む活物質層を集電体上に設けた電極を負極として用いたりチウム二次電池のサイクル特性を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

1 サイクル目の充電状態における負極のX線回折パターンを示す図。

【図2】

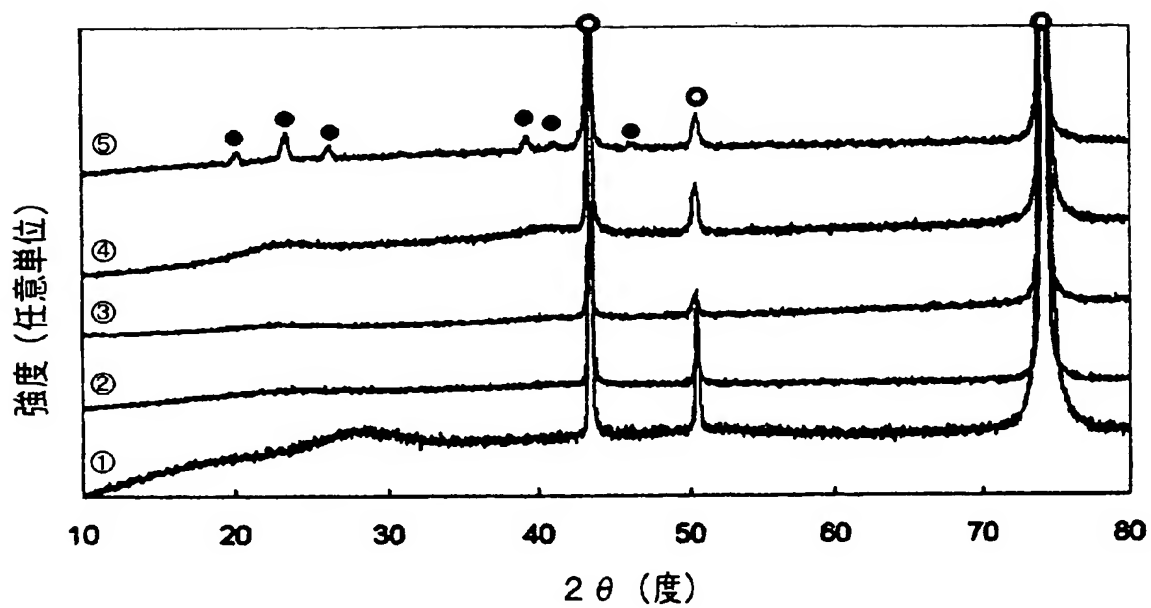
単極試験に用いたビーカーセルを示す模式図。

【符号の説明】

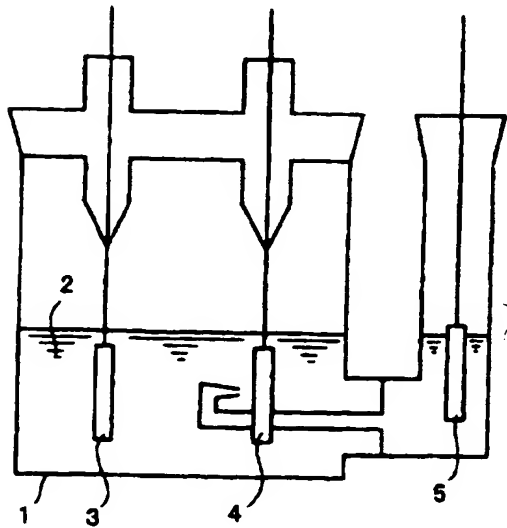
- 1…容器
- 2…電解液
- 3…対極
- 4…作用極
- 5…参照極

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウムと合金化しない金属からなる集電体（例えば、銅箔）の上にシリコンを含む活物質層（例えば、非晶質シリコン薄膜）を設けた電極を負極として用いたリチウム二次電池のサイクル特性を高める。

【解決手段】 負極の充電状態における $\text{Cu K}\alpha$ 線の X 線回折パターンにおいて、例えば $18 \sim 28$ 度の範囲内でリチウムとシリコンの化合物（例えば、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ などの金属間化合物）のピークが認められない範囲の充電深度で充放電することを特徴としている。

【選択図】 図 1

特願 2003-082622

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

1993年10月20日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名

三洋電機株式会社